

Verfahren zur Herstellung von Halosilanen unter Mikrowellenenergiebeaufschlagung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur
5 Herstellung von Silanen enthaltend an Silicium gebundenes
Halogen.

Ein wichtiger Vertreter der Halosilane ist das
Siliciumtetrachlorid (Tetrachlorsilan), bei dem es sich um eine
10 wasserhelle, farblose leicht bewegliche, erstickend riechende,
an der Luft rauchende Flüssigkeit handelt. Siliciumtetrachlorid
wird zur Herstellung von Siliconen, Silanen und
Kieselsäureestern, zur Gewinnung von Siliciumdioxid SiO_2 , von
sehr reinem Silicium sowie zur Oberflächenbehandlung von
15 Polymeren und Metallen verwendet. Ein weiterer wichtiger
Vertreter der Halosilane ist Siliciumtetrafluorid, welches
beispielsweise durch die Reaktion von Siliciumdioxid mit
Alkalifluorid und Schwefelsäure erhalten werden kann.
Siliciumtetrafluorid ist im Gegensatz zu Siliciumtetrachlorid
20 bei Raumtemperatur gasförmig.

Von den Silanen leiten sich eine Reihe von sehr
hydrolyseempfindlichen Halogen-Substitutionsprodukten ab, die
analog den Alkylhalogeniden, z.B. den Chlorkohlenwasserstoffen,
25 aufgebaut sind. Beispielsweise stellen die Chlorsilanen
Monochlorsilan und Dichlorsilan sowie Tetrafluorsilan und die
wasserstoffhaltigen Fluorsilane Monofluorsilan, Difluorsilan
und Trifluorsilan farblose Gase dar, während Trichlorsilan und
Tetrachlorsilan flüssig sind. Weiterhin bekannt sind
30 Bromsilane, die beispielsweise durch Bromierung von Silanen
mittels Zinntetrabromid erhalten werden.

Chlorsilane finden Verwendung als Haftvermittler, zur
Herstellung von Silylaminen und zur Einführung von Silicium in
35 organische Verbindungen (Silylierung). Organochlorsilane, wie
beispielsweise Methylchlorsilane, sind für die Herstellung von
Siliconen von technischer Bedeutung. Die übrigen Derivate der
Silane, die analog den entsprechenden Kohlenstoff-Verbindungen

zu formulieren wären, wie beispielsweise Silanon, sind im allgemeinen mit Ausnahme der Silanole und Siloxane so instabil, dass von ihnen bisher allenfalls organisch substituierte Vertreter bekannt sind, wie z.B. Dimethylsilanon. Seit 1981 sind auch organische Derivate mit Si,Si- bzw. Si,C-Doppelbindungen bekannt (Disilen, Silabenzol, Methylensilan). Allerdings sind die Stabilitäten nicht mit denen analoger Kohlenstoff-Verbindungen zu vergleichen.

Es ist bekannt, Siliciumtetrachlorid herzustellen, indem man ein Gemisch aus geglähter Kieselsäure und Kohle im Chlorstrom erhitzt oder Ferrosilicium in Gegenwart von Siliciumcarbid SiC bei 500 - 1.000 °C chloriert. Eine kohlefreie Erzeugung von Siliciumtetrachlorid ist nicht möglich.

Ähnliche Verfahren finden zur Herstellung von weiteren Halosilanen Anwendung.

Aus dem deutschen Patent DE 195 34 922 C1 ist der Einsatz von Mikrowellenstrahlung zur Herstellung von Trichlorsilan bekannt. Bei diesem bekannten Verfahren wird Tetrachlorsilan in einem Fließbettreaktor reduziert, wobei im Reaktor ein Fließbett aus Silicium-Partikeln eingerichtet wird, die Silicium-Partikel durch Einstrahlen von Mikrowellenstrahlung in den Reaktor auf eine Temperatur von 300 bis 1.100 °C erhitzt werden und ein Tetrachlorsilan und Wasserstoff enthaltendes Reaktionsgas durch das Fließbett geleitet und mit den Silicium-Partikeln zur Reaktion gebracht wird, wobei ein Produktgas entsteht, das Trichlorsilan enthält.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 199 48 395 A1 sind ein strahlungsbeheizter Fließbettreaktor und ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem polykristallinen Silicium mittels dieses Reaktors bekannt. Als Strahlungsquelle findet eine solche für Wärmestrahlung Verwendung, wobei die Wärmestrahlung mit Hilfe einer Mikrowellenheizung erzeugt werden kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfach und

wirtschaftlich durchzuführendes Verfahren zur Herstellung von Halosilanen anzugeben, das sich mit einem besonders geringen Energieeinsatz durchführen lässt.

- 5 Die vorstehend wiedergegebene Aufgabe wird mit der vorliegenden Erfindung betreffend ein Verfahren zur Herstellung von Halogen enthaltenden Silanen der allgemeinen Formel (I):



10

wobei

R einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl- oder Arylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch -CO-, -CO₂-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH- oder -NR'-,

15 wobei R' ein substituierter oder unsubstituierter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist, ersetzt sein können,

X Fluor, Chlor oder Brom,

a eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3,

b eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3 und

20 c eine ganze Zahl 1, 2, 3 oder 4

bedeutet, unter der Maßgabe, dass die Summe $a + b + c = 4$ ist, dadurch gekennzeichnet, dass Silicium unter der Einwirkung von Mikrowellenenergie mit Gemischen der Elemente oder Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogenen oder

25 Halogenen und Organohalogenverbindungen oder Halogenen und

Wasserstoff oder Halogenen und Halogenwasserstoffen oder

Organohalogenverbindungen oder Organohalogenverbindungen und

Wasserstoff oder Organohalogenverbindungen und

Halogenwasserstoff oder Halogenwasserstoffen oder Fluorsilanen

30 und Wasserstoff oder Fluorsilanen und Halogenwasserstoff oder

wasserstoffhaltigen Chlorsilanen und Wasserstoff oder

wasserstoffhaltigen Chlorsilanen und Halogenwasserstoffen oder

Organohalogensilanen und Wasserstoff oder Organohalogensilanen

und Halogenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffen und

35 Halogenwasserstoffen umgesetzt wird, gelöst.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Halosilane, im Gegensatz zu dem eingangs aufgezeigten Stand der Technik mit

einem besonders geringen Energieeinsatz herstellen. Das erfindungsgemäße Verfahren hat weiterhin den Vorteil gegenüber den Verfahren des Stands der Technik, dass Silane mit einer erhöhten Selektivität hergestellt werden können. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Verfahren kann im erfindungsgemäßen Verfahren auch Silicium eingesetzt werden, dass beispielsweise als Abfall beim Siliciumkristallziehen oder Siliciumpolykristallherstellung für die Elektrovoltatik oder verunreinigt anfällt. Dies weist einen hohen Kostenvorteil auf. Das erfindungsgemäße Verfahren kann weiterhin vorzugsweise ohne Katalysator ablaufen, wodurch das Verfahren vereinfacht und Kosten eingespart werden können.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens hat sich gezeigt, dass das Silicium besser reagiert, je größer dessen Korngröße ist. So wird vorzugsweise erfindungsgemäß Silicium mit einer Korngröße von $> 70 \mu\text{m}$ verwendet.

Vorzugsweise wird kristallines, insbesondere grobkristallines, Silicium eingesetzt. Hierbei können auch Einkristalle, beispielsweise aus Wafer-Abfallstücken, eingesetzt werden. Dies schließt jedoch nicht aus, dass auch amorphes Silicium eingesetzt werden kann. Vorzugsweise wird dieses im Gemisch mit kristallinem Silicium unterschiedlicher Reinheitsgrade verwendet, wobei sich besonders gute Reaktionsergebnisse gezeigt haben.

Bei einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man Silicium in Verbindung mit einem Katalysator bzw. Promotor ein. Derartige Katalysatoren bzw. Promotoren sind vorzugsweise Metalle oder Metallverbindungen, insbesondere Kupfer.

Bei einer anderen Variante setzt man Silicium in Verbindung mit einer Mikrowellenenergie absorbierenden und thermische Energie auf Silicium übertragenden Substanz ein. Diese Substanz kann gleichzeitig als Katalysator bzw. Promotor wirken. Eine solche Substanz ist beispielsweise Kupfer.

Mit derartigen Substanzen und bzw. oder Katalysatoren bzw. Promotoren lässt sich insbesondere amorphes Silicium oder Silicium mit einer relativ geringen Korngröße, beispielsweise unter 70 µm, umsetzen.

Wenn man daher davon ausgeht, dass die Reaktionsfähigkeit des Siliciums beim erfindungsgemäßen Verfahren Korngrößen abhängig ist, wird vorzugsweise bei höheren Korngrößen, beispielsweise > 70 µm, nur mit Silicium gearbeitet, während man bei geringeren Korngrößen zusätzlich entsprechende Substanzen einsetzt, die die Reaktion fördern (Katalysatoren, Promotoren, Mikrowellenenergie absorbierende Substanzen etc.).

Wie erwähnt, wird das Silicium zur Umsetzung mit einer Gasatmosphäre des Halogens oder der Halogenverbindung gegebenenfalls unter Zusatz von Edelgasen, vorzugsweise Argon, kontaktiert. Bevorzugt werden Gasatmosphären aus dem Halogen selbst oder Halogenwasserstoffverbindungen verwendet, wobei zur Herstellung von Siliciumtetrachlorid eine Chlor-Atmosphäre eingesetzt wird. Weiterhin können auch Organohalogenverbindungen eingesetzt werden.

Damit die erfindungsgemäße Umsetzung kontinuierlich abläuft, wird vorzugsweise nicht-gepulste Mikrowellenenergie eingesetzt. Zur Erzeugung der gewünschten Mikrowellenenergie kann auf bekannte Mikrowellenöfen zurückgegriffen werden. Bei exotherm verlaufenden Reaktionen wird vorzugsweise gepulste Mikrowellenenergie insbesondere zur Initiierung eingesetzt.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispieles erläutert. Das Verfahren wurde im Labormaßstab durchgeführt.

Um normale Glasapparaturen und Inertgasmethoden drucklos verwenden zu können, wurde ein modifizierter Haushaltsmikrowellenofen verwendet. Der Sicherheitskäfig des Ofens wurde an drei Stellen mit Bohrungen versehen. Diese

Bohrungen hatten einen Abstand von 10 cm, wobei die mittlere Bohrung zentrisch angeordnet wurde. Um zu gewährleisten, dass die Apparatur immer im aktiven Bereich des Ofens lag, bildeten die Bohrungen eine Linie mit der Austrittsöffnung des Magnetrons. Die normale Drehung des Tellers wurde durch Verwendung einer Keramikfliese unterbunden, die keine Verbindung zur Antriebseinheit besaß.

Um eine Freisetzung von Energie in die Umgebung zu verhindern, wurden die drei Bohrlöcher jeweils mit Hilfe eines 12 cm langen Kupfertubus abgeschirmt. Die Länge des Tubus entsprach der Wellenlänge der verwendeten Frequenz von 2.450 MHz (etwa 12 cm), die für diese Öfen obligatorisch ist. Distanzstücke aus Laborglas ermöglichten den Anschluss von üblichem Laborequipment.

Es wurde ein Mikrowellenofen der Firma Panasonic (Modell NN-T251) verwendet, der bei reduzierter Leistung kontinuierlich einstrahlte und nicht pulste.

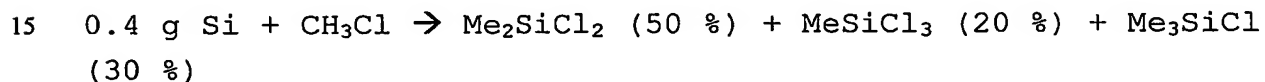
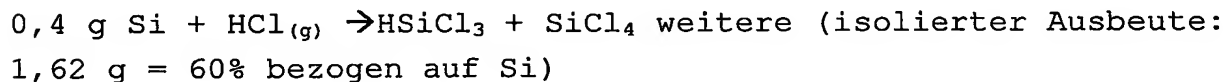
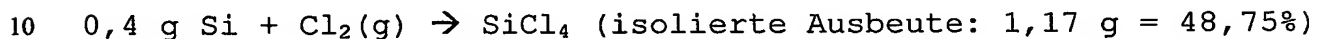
Im Mikrowellenofen wurde ein U-Rohr angeordnet. Im U-Rohr wurde eine abgewogene Menge Silicium auf einem etwas ausgehöhlten Schamottestein vorgelegt.

Zur Anwendung kam eine Charge von kristallinem Silicium mit einer Reinheit von 99.99 % und einer Korngröße von 70 - 400 µm. Nach dem Evakuieren und Belüften mit einer Argon-Atmosphäre wurde Cl₂ und/oder HCl und/oder CH₃Cl durch die Apparatur geleitet. Das Gas durchströmte vorher noch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure bzw. im Falle von Methylchlorid mit Parafinöl und wurde nach der Reaktion mittels einer Kühlfalle, die vorzugsweise auf eine entsprechende Temperatur im Bereich von -78°C bis -150°C gekühlt oder beispielsweise mit flüssigem Stickstoff gefüllt war, ausgefroren.

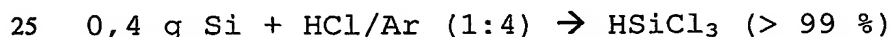
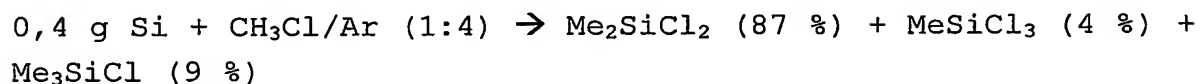
Nachdem die Cl₂ und/oder HCl und/oder CH₃Cl-Atmosphäre um das Silicium herum aufgebaut worden war, wurde der Mikrowellenofen

mit einer Leistung von 250 W eingeschaltet, und es wurde abgewartet bis das Silicium unter Glühen weitgehend abreagiert hatte. Dies erfolgte sowohl bei Cl_2 als auch bei HCl und CH_3Cl nach ca. 5 min. Das Cl_2 und/oder HCl und/oder CH_3Cl wurde
5 daraufhin durch Argon ersetzt, und die Kühlfalle wurde aufgetaut.

In den drei Fällen liefen folgende Reaktionen ab:



Durch Verdünnen des Methylchlorid- oder Chlorwasserstoff-Gases mit Argon lässt sich die Ausbeute an Dimethyldichlorsilan oder
20 Trichlorsilan noch weiter erhöhen:



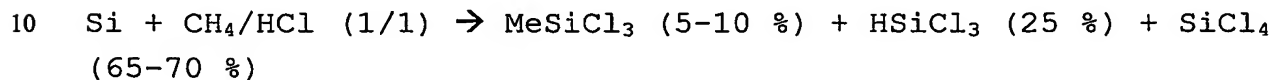
Daneben werden noch geringere Menge an SiCl_4 nachgewiesen.

Analog kann auch die Bildung von Fluorsilanen durch den
30 Argonpartialdruck gesteuert werden.

Durch die vorstehend beschriebene Reaktion mit Methylchlorid wird eine neue direkte Synthese zur Verfügung gestellt.

35 Als weitere Halogenverbindung sind speziell ungesättigte Halogenkohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Vinylchlorid, Allylchlorid etc. sowie die entsprechenden Bromide erfindungsgemäß verwendbar.

Eine Alkylierung am Silicium lässt sich in einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführung durch die Reaktion von Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise Methan oder Ethan, in Verbindung mit Halogenwasserstoff, wie beispielsweise Chlorwasserstoff, mit Silicium unter Mikrowellenenergieeintrag durchführen. In einer bevorzugten Ausführung bildet sich beispielsweise Methylchlorsilan in Ausbeuten von 5 bis 10 %.



Aus Kostengründen kann man als Silicium auch Siliciumlegierungen, insbesondere Ferrosilicium, einsetzen. Ferrosilicium kann einen unterschiedlichen Fe-Gehalt aufweisen und sämtliche Partikelgrößen besitzen. Hierdurch wird eine wesentliche Kostenreduktion erreicht.

Der Einsatz von beispielsweise $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{HCl}$ - und $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Cl}_2$ - sowie von HCl/Cl_2 -Gemischen gegebenenfalls unter Zusatz von Wasserstoff führt zu unterschiedlichen SiH-haltigen Produkten: MeHSiCl_2 , MeH_2SiCl , H_3SiCl , H_2SiCl_2 , Cl_3SiH . Durch den Zusatz von Cl_2 wird der Chlorgehalt erhöht. Eine Erhöhung von HCl führt zu einem höheren SiH-Gehalt. Dies bedeutet, dass das Mischen von Reaktionsgasen, beispielsweise auch $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}/\text{CH}_3\text{Cl}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}/\text{CH}_3\text{Cl}$ bzw. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$, zu einer unterschiedlichen Organosubstitution am Silicium führt.

Beispiel: 98,5 % Ferro-Si, $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Ar}$ 1:1

30 MeSiCl_3 6,4 %
 Me_2SiCl_2 82 %
 Me_3SiCl 11,6 %

Durch Verdoppelung der Ar-Menge lässt sich der Me_2SiCl_2 -Gehalt auf > 90% steigern.

Die eingangs angegebene Aufgabe wird durch die Erfindung ferner gemäß einem zweiten Verfahrensweg durch ein Verfahren zur

Herstellung von Verbindungen des Typs X_nSiH_{4-n} wobei X Halogen und n 1-3 bedeuten, durch Kontaktieren von Gemischen von SiF_4 oder wasserstoffhaltigen Halosilanen, wie beispielsweise wasserstoffhaltigen Fluorsilanen oder wasserstoffhaltigen Chlorsilanen, und Wasserstoff und/oder Halogenwasserstoffgasen mit elementarem Silicium unter Mikrowellenanregung gelöst.

Verbindungen dieses Typs, wobei X vorzugsweise Fluor oder Chlor bedeutet, sind geeignete Ausgangsverbindungen zur thermolytischen Erzeugung von hochreinem Silicium, das beispielsweise als Halbleiter-Silicium, für Solarzellen, die Photovoltaik etc. Verwendung finden kann. Ihre Synthesen erfolgen bisher beispielsweise durch Hydrierung entsprechender Halosilane mit Hydrierungsreagenzien oder durch gezielte Komproportionierungsreaktionen zum Teil unter Mithilfe geeigneter Katalysatoren.

Als Ausgangsprodukt für das erfindungsgemäße Verfahren findet beispielsweise SiF_4 Verwendung. SiF_4 lässt sich aus qualitativ niedrigen und damit kostengünstigen Si-Chargen oder auch aus Sand/Silikaten und Fluorsilikaten herstellen. Siliciumtetrafluorid ist beispielsweise durch Umsetzung von Siliciumdioxidquelle auch niedriger Qualität, wie beispielsweise Sand, mit Fluorwasserstoff direkt darstellbar und bietet sich somit als attraktive Ausgangssubstanz zur Erzeugung von Fluorsilanen an.

Die Aufreinigung dieser Substanzen durch Kondensation ($X = F$) oder Destillation ($X = Cl$) ist leicht durchführbar.

Mit Siliciumtetrafluorid bzw. -chlorid liegen zwar geeignete Ausgangsmaterialien für die pyrolytische Erzeugung von hochreinem Silicium vor, jedoch sind die Zersetzungstemperaturen sehr hoch ($T \gg 1.200^\circ C$) und es entstehen aggressive Gase (Fluor, Chlor), was zu Korrosions- und Apparateproblemen führt. Deswegen ist der partielle Austausch des Halogens durch Wasserstoff wünschenswert. Die zur Abspaltung von HX benötigten Reaktionstemperaturen liegen im

Vergleich zum X_2 deutlich niedriger ($\sim 700 - 1.400^\circ\text{C}$).

Es wurde nunmehr erfindungsgemäß festgestellt, dass sich dieser partielle Austausch von Halogen durch Wasserstoff durch
5 Kontaktieren von SiF_4 oder wasserstoffhaltigen Halosilanen, wie beispielsweise wasserstoffhaltigen Fluorsilanen oder wasserstoffhaltigen Chlorsilanen, und von Wasserstoff und/oder Halogenwasserstoffgasen HX mit elementarem Silicium auf einfache und wirtschaftliche Weise unter Mikrowellenanregung
10 durchführen lässt. In diesem Verfahren werden Verbindungen des Typs X_3SiH , X_2SiH_2 und XSiH_3 hergestellt, wobei X bevorzugt Cl , F bedeutet. Diese Verbindungen bilden geeignete Silicium-Precursoren, aus denen durch pyrolytische Zersetzung hochreines Silicium gewonnen werden kann. Je nach Zersetzungstemperatur
15 fällt das Silicium amorph ($T < 800^\circ\text{C}$) oder kristallin ($T > 1.000^\circ\text{C}$) an. Im Temperaturbereich zwischen ca. 750 und 1.000°C können auch Mischungen anfallen.

Vorzugsweise wird eine Mischung aus dem SiF_4 oder
20 wasserstoffhaltigen Halosilanen, wie beispielsweise wasserstoffhaltigen Fluorsilanen oder wasserstoffhaltigen Chlorsilanen, und Wasserstoff und/oder Halogenwasserstoff HX mit dem elementaren Silicium kontaktiert. Vorzugsweise wird diese Mischung zweckmäßigerweise über das Silicium geleitet.
25 Weitere erfindungsgemäße Ausführungsformen sind die Verwendung von Festbett- oder Wirbelschichtreaktoren.

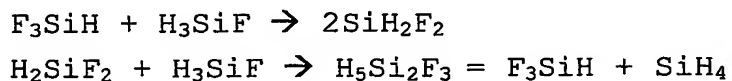
Erfindungsgemäß kann Silicium auch Ferrosilicium mit unterschiedlichen Siliciumgehalten von vorzugsweise mindestens
30 50%, besonders bevorzugt von 98,5 % , umfassen. Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich daher auch mit Ferrosilicium durchführen.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin,
35 dass sich durch Variation des Wasserstoff-, Halogenwasserstoff/Wasserstoff- bzw. des Halogen/Wasserstoff-Partialdrucks der durchschnittliche Hydrierungsgrad der Produkte einregulieren lässt. Eine hohe H_2 - bzw. HX -

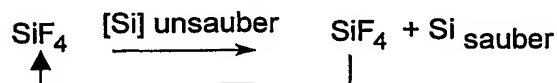
Konzentration führt vorzugsweise zur Bildung von Halosilanen mit hohem Hydrierungsgrad, wie beispielsweise X_2SiH_2 oder $XSiH_3$, während ein geringer Wasserstoff- bzw. Halogenwasserstoff-Partialdruck vorzugsweise zur Bildung von Halosilanen mit
 5 niedrigem Hydrierungsgrad, wie beispielsweise X_3SiH , führt.

Die Gegenwart von elementarem Silicium im Reaktionsraum ist essentiell. Beispielsweise reagiert SiF_4 mit Si unter Mikrowellenanregung offensichtlich zum intermediären
 10 Difluorsilylen nach der Formel $SiF_4 + Si \rightarrow 2F_2Si$, das beispielsweise mit Wasserstoff primär zum Dihalogensilan F_2SiH_2 abreagiert. Durch Komproportionierung und Redistribution, beispielsweise $F_2SiH_2 + SiF_4 \rightarrow SiHF_3$, entstehen die gemischten Fluorsilane F_nSiH_{4-n} .

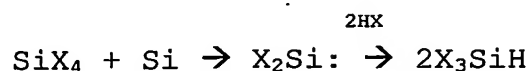
15



Das aus der Reaktion SiX_4 mit Silicium resultierende Silylen
 20 X_2Si ist im Falle von F_2Si stabiler und langlebiger als Cl_2Si . Folgereaktionen werden leichter steuerbar. Bei Erwärmung, beispielsweise Auftauen der Matrix ($T > 35$ K), bildet F_2Si im Gegensatz zum Cl_2Si ein polymeres Perfluorpolysilan. Diese $(F_2Si)_x$ bildet unter Pyrolysebedingungen SiF_4 und Silicium
 25 (Transportreaktion)



Wie bereits erwähnt, kann die erfindungsgemäße Reaktion auch
 30 mit Halogenwasserstoffgas HX als Reaktionspartner durchgeführt werden.



35

Wenn auf erfindungsgemäße Weise ein Gemisch aus verschiedenen Verbindungen des Typs X_nSiH_{4-n} hergestellt wird, wird das

erhaltene Gemisch vorzugsweise durch Tieftemperaturdestillation (Kondensation) oder Flüssigdestillation in die einzelnen Verbindungen getrennt oder aufgereinigt. Dabei wird das erhaltene Gemisch zweckmäßigerweise in einem gekühlten
5 Auffangsystem gesammelt bzw. ausgefroren, wonach die Destillation durchgeführt wird.

Wird die gewonnene Verbindung X_nSiH_{4-n} oder das entsprechende Verbindungsgemisch zur Gewinnung von hochreinem Silicium
10 pyrolytisch zersetzt, so werden vorzugsweise die bei der pyrolytischen Zersetzung gebildeten Gase (Halogen X_2 oder Halogenwasserstoff HX) im Sinne eines Recyclings wieder in das System eingeführt oder direkt zur Synthese von SiX_4 wiederverwendet.

15 Abschließend sei noch bemerkt, dass die erhaltenen Gemische (X_nSiH_{4-n}) zur pyrolytischen Erzeugung von Si nicht unbedingt aufgereinigt werden müssen. Auch aus dem Gemisch ist Silicium erzeugbar.

20

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Halogen enthaltenden Silanen der allgemeinen Formel (I):



wobei

R einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl- oder Arylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch -CO-, -CO₂-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH- oder -NR'-, wobei R' ein substituiertes oder unsubstituiertes Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist, ersetzt sein können, X Fluor, Chlor oder Brom,

a eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3,

b eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3 und

c eine ganze Zahl 1, 2, 3 oder 4

bedeutet, unter der Maßgabe, dass die Summe $a + b + c = 4$ ist, dadurch gekennzeichnet, dass Silicium unter der

Einwirkung von Mikrowellenenergie mit Gemischen der Elemente oder Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogenen oder Halogenen und

Organohalogenverbindungen oder Halogenen und Wasserstoff oder Halogenen und Halogenwasserstoffen oder

Organohalogenverbindungen oder Organohalogenverbindungen und Wasserstoff oder Organohalogenverbindungen und

Halogenwasserstoff oder Halogenwasserstoffen oder Fluorsilanen und Wasserstoff oder Fluorsilanen und

Halogenwasserstoff oder wasserstoffhaltigen Chlorsilanen und Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Chlorsilanen und

Halogenwasserstoffen oder Organohalogensilanen und Wasserstoff oder Organohalogensilanen und

Halogenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffen und Halogenwasserstoffen umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Silicium mit einer Gasatmosphäre eines Halogens oder einer Halogenverbindung kontaktiert und mit Mikrowellenenergie

beaufschlagt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
dass man kristallines, insbesondere grobkristallines,
5 Silicium verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet
dass man amorphes Silicium verwendet.
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man
amorphes Silicium im Gemisch mit kristallinem Silicium
verwendet.
- 15 6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, dass man Silicium in Verbindung mit
einem Katalysator oder Promotor einsetzt.
- 20 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, dass man Silicium in Verbindung mit
einer Mikrowellenenergie absorbierenden und thermische
Energie auf Silicium übertragenden Substanz einsetzt.
- 25 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, dass Halogenwasserstoff verwendet
wird.
- 30 9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator oder
Promotor Metalle oder Metallverbindungen, insbesondere Cu,
einsetzt.
- 35 10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet, dass nicht-gepulste
Mikrowellenenergie eingesetzt wird.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, dass man Silicium mit einer
Korngröße von $> 70 \mu\text{m}$ verwendet.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet, dass man als Halogenverbindung
Organohalogenverbindungen, insbesondere Alkyl- oder
5 Arylhalogenide, speziell Methylchlorid, verwendet.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, dass man als Silicium
Siliciumlegierungen, insbesondere Ferrosilicium, einsetzt.
10
14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur
Herstellung von Verbindungen des Typs F_nSiH_{4-n} , wobei $n = 1-3$
bedeutet, elementares Silicium unter Mikrowellenanregung
mit Gemischen aus Fluorsilanen mit Wasserstoff oder
15 Fluorwasserstoff oder Wasserstoff und Fluorwasserstoff
kontaktiert wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass
zur Herstellung von Verbindungen des Typs F_nSiH_{4-n} , wobei $n =$
20 $1-3$ bedeutet, elementares Silicium unter
Mikrowellenanregung mit Gemischen aus SiF_4 -Gas mit
Wasserstoff oder Fluorwasserstoff oder Wasserstoff und
Fluorwasserstoff kontaktiert wird.
- 25 16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur
Herstellung von Verbindungen des Typs Cl_nSiH_{4-n} , wobei $n = 1-$
 3 bedeutet, elementares Silicium unter Mikrowellenanregung
mit Gemischen aus wasserstoffhaltigen Chlorsilanen mit
Wasserstoff oder Chlorwasserstoff oder Wasserstoff und
30 Chlorwasserstoff kontaktiert wird.
17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, dass ein Gemisch aus verschiedenen
Verbindungen des Typs X_nSiH_{4-n} , wobei X Fluor oder Chlor
35 bedeutet, hergestellt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass
das Gemisch durch Tieftemperaturdestillation (Kondensation)

oder Flüssigdestillation getrennt wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass durch Variation des Wasserstoff- oder Halogenwasserstoff oder Wasserstoff- und Halogenwasser-
5 Gasdrucks der Hydrierungsgrad einreguliert wird.
20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die gewonnenen Verbindungen X_nSiH_{4-n} , wobei X Fluor oder Chlor bedeutet, zur Gewinnung
10 von hochreinem Silicium pyrolytisch zersetzt werden.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die bei der pyrolytischen Zersetzung gebildeten Gase im Sinne eines Recyclings wieder in das System eingeführt oder
15 direkt zur Synthese von SiX_4 , wobei X Fluor oder Chlor bedeutet, wiederverwendet werden.
22. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass elementares Silicium unter Mikrowellenanregung mit Gemischen aus Organohalogenverbindungen mit Wasserstoff oder Halogenwasserstoff oder Wasserstoff und Halogenwasserstoff kontaktiert wird.
23. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als
25 Kohlenwasserstoff Methan oder Ethan verwendet wird.